

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-99437

⑫ Int. Cl.³
G 03 C 7/38

識別記号

厅内整理番号
7265-2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 18 頁)

④ ハロゲン化銀カラー写真感光材料

フィルム株式会社内

② 特 願 昭57-189538

⑦ 発明者 吉田喜展

② 出 願 昭57(1982)10月28日

南足柄市中沼210番地富士写真

⑦ 発明者 古館信生

フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地富士写真

⑦ 出願人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

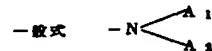
明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 発明の範囲

1 H-ピラゾロ[3・2-C]-8-トリアゾール誘導カプラーで、現像主張の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式がカップリング離脱基として置換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料



但し A_1 と A_2 は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、 A_1 と A_2 が共に水素原子であることはない。また A_1 と A_2 が互いに結合し、水素原子と共に2員もしくは6員環を形成してもよい。この2員もしくは6員環はさらにベンゼン環・複素環と結合していてもよ

い。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な H-ピラゾロ[3・2-C]-8-トリアゾール誘導体を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。さらには、1 H-ピラゾロ[3・2-C]-8-トリアゾール誘導カプラーで、カップリング活性位に新規なカップリング離脱基を有する二当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

ハロゲン化銀カラー写真材料を発色現像することにより、酸化され元芳香族/級アミン系カラー現像主張とカプラーが反応してインドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチレン、フアナキサジン、フエナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。これらのうちマゼンタ色画像を形成するためには、3-ピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが用いられる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く

実用に供され、研究が進められていくものはほとんどH-ビラゾン類であつた。H-ビラゾン系カプラーから形成される色素は黒光に対する堅牢性が優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて、色にどりの原因となつてゐる事が知られていた。この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成カプラー骨核として古くから英國特許1,047,613号に記載されるビラゾンベンズイミダゾール骨核、米国特許3,770,447号に記載されるインダンゾン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるビラゾントリアゾール骨核が提案されている。

この中で米国特許3,725,067号、英國特許1,252,417号、英國特許1,334,515号、英國特許1,398,977号に記載されたH-ビラゾン[3-2-C]-8-トリアゾール型カプラーから形成されるアゾメチナ色素は酢酸エチル等の溶媒中で430nm付近の不要吸収が少なく、長波長側のシャープカント性も優れたもので

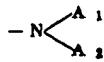
ある。しかしながら上記特許の明細書に記載されたカプラーは、実際の写真フィルム中に導入する際同業者間では周知の技術となつてゐるオイルプロテクト方式に用いる高沸点有機溶剤（例えばトリクロレジルホスフェート、ジブチルフタレート等）に対する溶解性が著しく低かつたり、その上、かつ通常の発色現像処理浴に通しても発色スピードが遅く、高い最大発色濃度を示さない欠点を有していた。

本発明の発明者は、種々検討を加えた結果、これらの欠点を改良する一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は発色速度および最大発色濃度が共に優れ、高沸点有機溶媒に対する溶解性が改良された写真用の新規な二当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー感光材料を提供することを目的とする。前記の目的はH-ビラゾン[3-2-C]-8-トリアゾール型カプラーで、現像主葉の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式Iがカップリング離脱基として直換している二当量マゼンタカプラーを

含有することによつて達成することができた。

（H-ビラゾン[3-2-C]-8-トリアゾール骨核については前記米国特許3,725,067号で公知なものである）

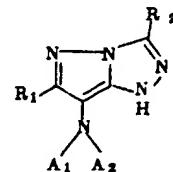
一般式I



但し、A₁とA₂は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。またA₁とA₂が互いに結合し、窒素原子と共に形式されるもしくは6員環を形成してもよい。このもしくは6員環はさらにベンゼン環・複素環と結合してもよい。

本発明のカプラーのうち好ましいものは一般式IIであらわされるものである。

一般式II



式中、A₁、A₂は同じでも異なつてもよく、それぞれ、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～2のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、及びハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリフレチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル

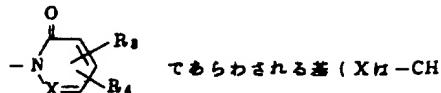
基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたアルキル基等)、アリール基(好ましくは、炭素数6~9のアリール基で例えば、フェニル基、ナフチル基及び上記アルキル基の所で述べた置換基が置換されてもよいアリール基等)、ヘテロ環基(例えばヨーピリジル基、ヨーキノリル基、ヨーベンゾチアゾリル基、ヨーフリル基、ヨーピリミジニル基、等)、アシル基(例えばアセチル基、ブタノイル基、ヘテサノイル基、トリフルオロアセチル基、ヘプタフルオロブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトエル基、ペンタフルオロベンゾイル基、ベンタクロロフェニル基、ヨーフランカルボニル基、ヨーキノリンカルボニル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、および前記アルキル基の所で述べた置換基で置換されてもよいアルカンスルホニル基、アリールスルホニル基等)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル基、N-アードデシルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基等)、

カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-エニルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、等)、スルフアモイル基(例えば、N-メチルスルフアモイル基、N-アードオクチルスルフアモイル基、N-エニルスルフアモイル基、N,N-ジエチルスルフアモイル基、及び前記アルキル基の所で述べた置換基で置換されてもよいN-アルキルスルフアモイル基、N,N-ジアルキルスルフアモイル基、N-アリールスルフアモイル基、N,N-ジアリールスルフアモイル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ヨーエチルヘキシルオキシカルボニル基、及び前記アルキル基の所で述べた置換基で置換されてもよいアルコキシカルボニル基、等)を表わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。

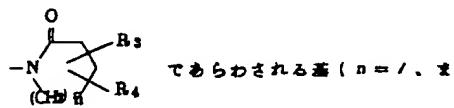
またA₁とA₂が互いに結合し、窒素原子と共に形成される式員もしくは4員環については、例えば窒素原子を含み6または10の電子系を構成する芳香族ヘテロ環基(例えば、N-ビロリル基、N-イミダゾリル基、N-ピラゾリル基、N-(1,2,4-トリアゾリル基)、N-(1,2,3,4-トリアゾリル基)、N-(1,2,3,5-テトラゾリル基)、N-インドリル基、ヨーアソインドリル基、N-ベンゾトリアゾリル基、及び上記芳香族ヘテロ環基に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシ

ル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基で置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、等)、窒素原子を含み芳香環を形成しない飽和または不飽和ヘテロ環基(例えば、N-ビロリジニル基、N-ピペリジニル基、N-モルホリニル基、N-(1,2,3,4-テトラヒドロキノリル基)、N-ピロリニル基、N-イミダゾリニル基、N-ピラゾリジニル基、ヨーアソインドニル基、N-インドリニル基、及び上記飽和または不飽和ヘテロ環基に、前記芳香族ヘテロ環基の所で述べた置換基が置換してもよいヘテロ環基、等)、環状イミド基(例えば、N-コハク酸イミド基、N-フタルイミド基、N-N-ヒダントイニル基、ヨーN-ヨー、ヨージオキソーオキサゾリジニル基、ヨーN-クラゾリル基等、及び上記イミド基に、前記芳香族ヘテロ環基の所で述べた置換基が置換してもよいイミド基等)、ヨーN-ノ、N-ジオキソ-ヨー(2H)-オキソ-ノ、ヨーベンズイソチアゾリル基(サツカリン)、前記芳香族ヘテロ環基の所で述べた置換基を有してもよ

ニ- N -ノ-, ノ-ジオキソ-3-($2H$)-オキソ-, 3-ベンズインチアゾリル基、



=、または- $N=$ を表わし、R₃、R₄は水素原子または前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。またR₃、R₄で結合環を形成してもよい例えば好みの基として2(1H)-ピリドン基、フタラジオン基、等)および



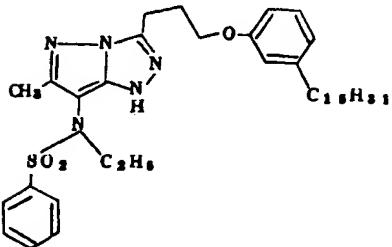
たゞ、R₃、R₄は水素原子または前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。またR₃、R₄で結合環を形成してもよい。例えば好みの基として、2-オキソ-1-ピリジニル基、2-オキソ-1-ピペリジニル基、等)が挙げられる。

エノキシ)ブチルアミド基、等)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-ドデシルアミノ基、等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、2-クロロ-3-テトラデカンアミドフェニルアミノ基、 α -(α -(3-1-ブチル-2-ヒドロキシエノキシ)テトラデカンアミド)アニリノ基、等)アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、等)、アルキルチオ基(例えば、ヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、等)を表わし、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。

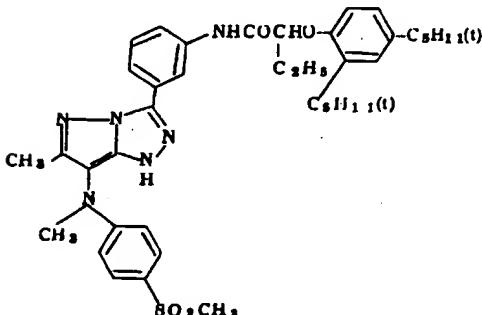
以下に本発明にかかる代表的なマゼンタカブラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

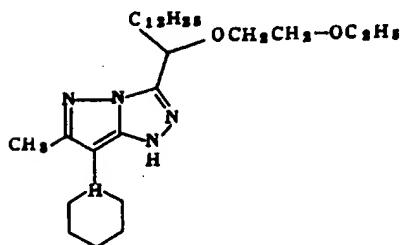
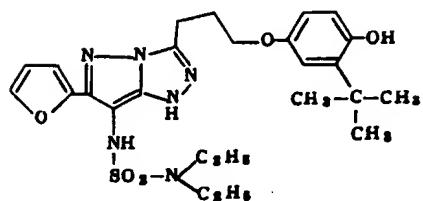
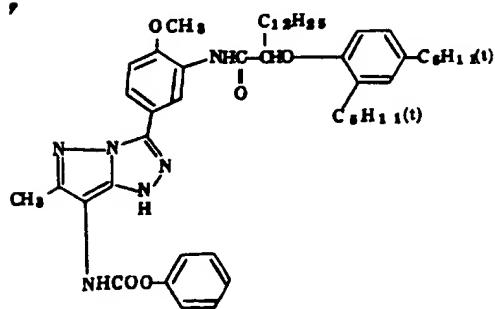
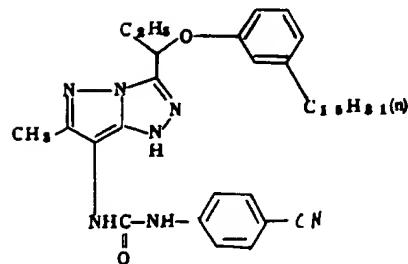
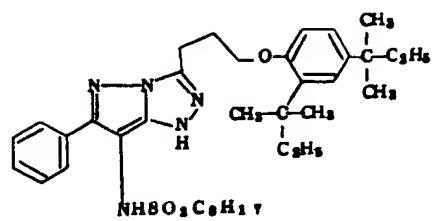
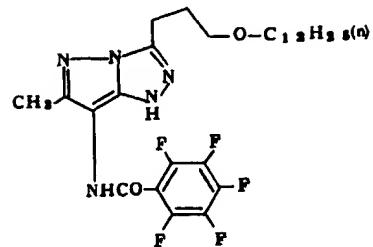
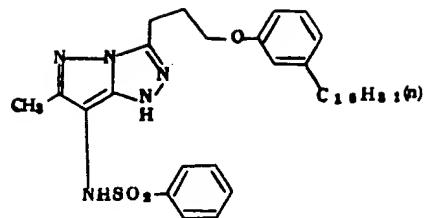
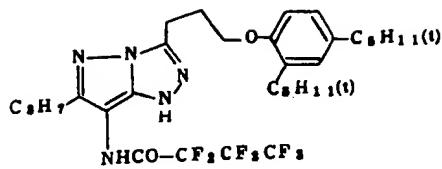
R₁とR₂は同じでも異なつていてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基(例えばメチル基、プロピル基、1-ブチル基、ヘキサデシル基、2-(2,4,6-トリクロロフェニル)エチル基、3-(3-ベンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-(2,4-ジ-1-tert-アミルフェノキシ)プロピル基、2-[α -(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシエノキシ)テトラデカンアミドエチル]基、等)、アリール基(例えば、フェニル基、 α -または β -ナフチル基、4-メチルフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、 α -[α -(2,4-ジ-1-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル基、 α -[α -(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシエノキシ)テトラデカンアミド]-2,6-ジクロロフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、チエニル基、キノリル基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、3-(2,4-ジ-1-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、3-(3-ベンタデシルフ

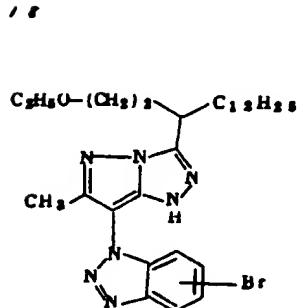
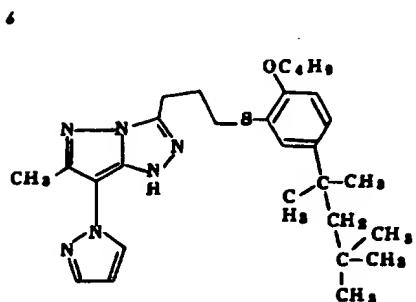
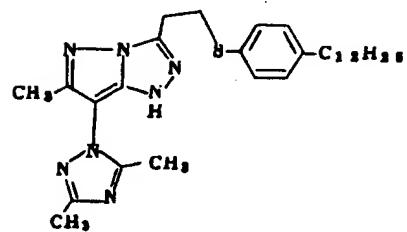
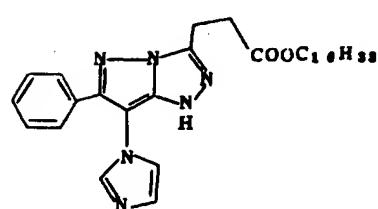
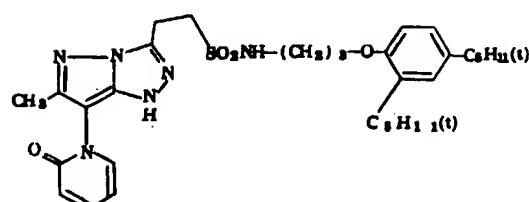
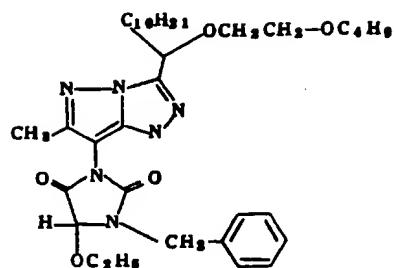
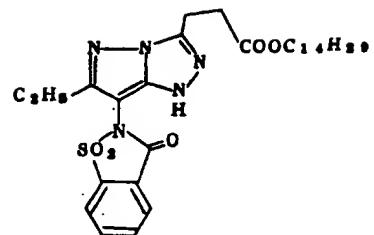
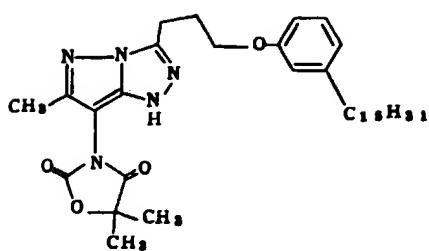
Cp /



2

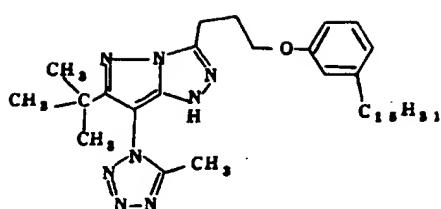




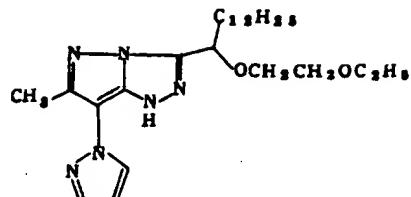


19

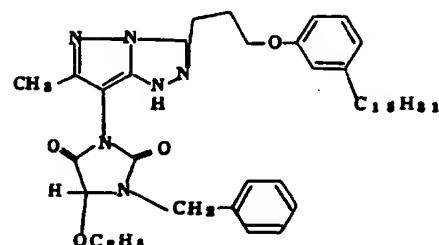
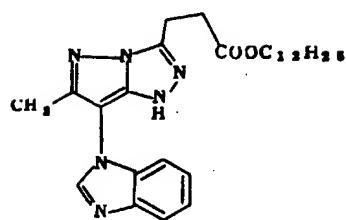
21



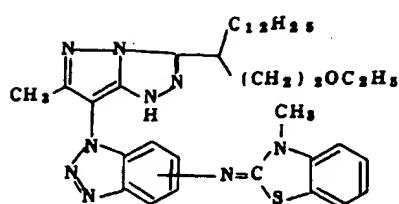
20



22



23



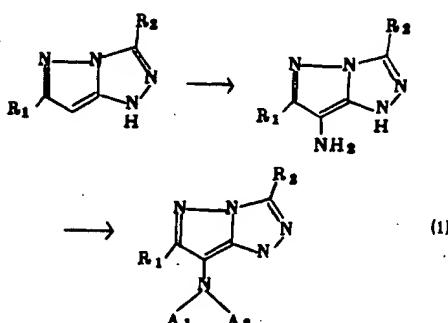
一般式Ⅰであらわされるカプラーのうち特に好みいものは離脱基-N_{A₁}のA₁A₂が環を作り、5員・6員環もしくはこの環とベンゼン環とで結合した複素環となつている場合で、本発明の目的の点で特に性能がよい。本発明のカプラーの添加量は銀/モルあたり3×10⁻³～5×10⁻¹モル好ましくは1×10⁻³～3×10⁻¹モルである。

次にこれらのカプラーの一般的な合成法について記す。

1-H-ビラゾロ[3,2-C]-8-トリアソール骨核およびバラスト基の連続は、英國特許ノ

3,334,711号、米国特許3,705,876号明細書記載の方法で合成することができる。

(1) カップリング活性位にアミノ基を導入して、そのアミノ基を修飾する方法：



カップリング活性位へのアミノ基の導入は米国特許3,617,371号に示されている方法、すなわち適当なニトロ化剤、例えば亜硝酸ナトリウム、イソアミル亜硝酸 (iso amyl nitrite) 等で、カップリング活性位をニトロ化し、それを適当な方法で還元（例えば、パラジウムカーボン

等を触媒とした水素ガスによる水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)して容易に得ることが出来る。

このアミノ基を修飾して得る事の出来る本発明の範囲の二当量カプラーとしての離脱基は、上記式(1)で A_1 または A_2 がアシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であり、 $A_1 - hal$ または $A_2 - hal$

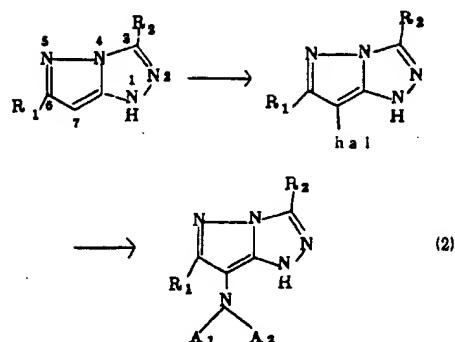
(R_1 、 R_2 については前記記載の意味と同一の意味を表わし、 hal は塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表わす。)

と、前記アミノ体を、0 °Cから100 °Cの温度範囲で、 $A_1 - hal$ IC対し、不活性な溶媒(例えば、酢酸、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、等)で反応させることができる。また反応に際しては、適当な脱ハロゲン化水素剤(例えば、トリエチルアミン、ジアザビシクロ[3.3.2]オクタン、

酢酸ナトリウム等)を使用することが好ましい。

この方法で合成できたカプラーは、Cp-3、4、5、6、7、8、9である。

(2) カップリング活性位にハロゲン原子を導入して、そのハロゲン原子を A_1 または A_2 で置換する方法:



H-ビラゾ- [3,3-C]-S-トリアゾール骨組のカップリング活性位、7位に hal (hal は例えば塩基原子、臭素原子)を導入する方法は

無水炭酸カリウム、等)存在下で反応させることができる。(特公昭56-445135参照)

この方法で合成できたカプラーは、Cp-1、2、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23である。

また、6または10電子系芳香族窒素ヘテロ環を導入する場合には、特公昭57-36577号に記載の方法、すなわち前記ハロゲン置換体と本発明に記載されている6または10電子系芳香族窒素ヘテロ環化合物をハロゲン置換体に對し、2倍モル以上添加し、無溶媒で50 °C~150 °Cに加熱または非プロトン性極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ヘキサメチルホスホトリアミド、等)ハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化メチレン、クロロホルム、等)に溶解し適当な塩基(例えば、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジアザビシクロ[3.3.2]オクタン、

この方法で合成できたカプラーはCp-15、16、17、18、19、20である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、緑色環錠処理において芳香

族ノ級アミン発色素（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、オーピラゾンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ビバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疏水基を有する非極性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し相当量性あるいは過当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆる DIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反

応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる層以上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフルオル酸アルキルエステル（ジフルオルフルオレート、ジオクチルフルオレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフルオスフェート、トリフェニルフルオスフェート、トリクレジルフルオスフェート、ジオクチルフルオスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリプチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメシン酸エ

ステル類（例えばトリメシン酸トリプチル）など、又は沸点約30°Cないし約50°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、beta-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-139253号、特開昭51-159463号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルfonyl酸の如き酸素を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は

約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが望ましい。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明に用いる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、たとえば、米国特許2,360,290号、同2,418,613号、同2,675,316号、同2,701,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,733,765号、同2,710,801号、同2,816,028号、英國特許1,363,921号等に記載されたハイドロキノン誘導体、米国特許3,457,079号、同3,069,262号等に記載された殺食子酸誘導体、米国特許2,735,765号、同3,695,909号、特公昭51-109777号、同52-6623号に記載されたローブルコキシフェノール類、米国特許3,432,300号、同3,373,

050号、同3, 574, 627号、同3, 764, 337号、特開昭52-33633号、同52-14743号、同33-13225号に記載されたローオキシフェノール誘導体、米国特許3,700,455号に記載のビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同3,418,613号、同2,673,314号、同2,701,177号、同2,704,713号、同3,728,659号、同3,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ビラゾリドン類等を含んでもよい。たとえば米国特許3,400,533号、同2,423,549号、同2,716,062号、同3,617,380号、同3,772,021号、同3,808,003号、英国特許1,488,971号等に記載されたものを用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3,314,726号、同3,353,681号に記載のもの）、ベンソフェノゾン化合物

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイタジエーション防止その他の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許384,609号、同1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-99420号、同52-108,115号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,706号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,315号、同4,070,355号に記載されたものである。

（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,043,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、特開昭50-148835号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えばα-ナフタル系のシアン色素形成カプラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に塗染されていてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類その他のによつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれ

る。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性員節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメテレン構造を有する核として、ピラゾリン-3-オキソ核、チオヒダントイン核、ユーテオオキサゾリジン-2-オキシオン核、チアゾリ

64号、同3, 666, 680号、同3, 672, 898号、同3, 679, 628号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭44-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 615号、同53-109, 925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含色素員節環基で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2, 933, 390号、同3, 633, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド化合物（たとえば米国特許3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3, 615, 618号、同3, 615, 641号、同3, 617, 2

ジン-2, テジオニン核、ローダニン核、オオバカルビツール酸核などの3～6員環節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許2, 29, 080号、米国特許2, 231, 658号、同2, 493, 748号、同2, 503, 776号、同2, 519, 001号、同2, 912, 329号、同3, 636, 959号、同3, 672, 897号、同3, 694, 217号、同4, 023, 349号、同4, 046, 972号、英国特許1, 242, 588号、特公昭44-14030号、同53-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、これらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2, 688, 345号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 523, 052号、同3, 537, 641号、同3, 617, 293号、同3, 638, 9

95号、同3, 633, 721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色画像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主葉を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主葉は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（たとえば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチ

如きかぶらせ剤、ノーフエニル-ヨーピラソリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許⁶、0 8 3, 7 2 3 号に記載のポリカルボン酸系ケレート剤、西独公開(O L S) 2, 6 2 2, 9 5 0 号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

この他 L. F. A. Mason著 Photo-graphic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年) の P 226 ~ 229、米国特許 2, 193, 015 号、同 2, 592, 368 号、特開昭 50- 144933 号などに記載のものを用いてよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH 調節剤、臭化物、汎化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四级アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(Ⅵ)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(Ⅲ)またはコバルト(Ⅲ)の有機鉱塩、例えばエチレンジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の鉱塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウム及びエチレンジア

ミン四酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)鉱塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許 3, 0 6 2, 520 号、銅 3, 241, 966 号、特公昭 49- 0 506 号、特公昭 50- 0 506 号などに記載の漂白促進剤、特開昭 50- 144933 号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

実施例 1

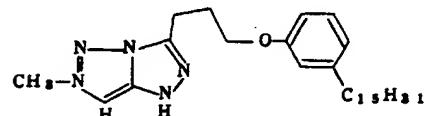
フィルム A :

本発明のカブラー-エヌの 10 分、トリオクチルホスフェート 10 分、酢酸エチル 20 分を加えて溶解し、この溶液をドテシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 10 分セラチン 100 分タに加え、ホモジナイザー乳化剤を用いて攪拌乳化し元。得られた乳化物を三酢酸セルロース支持体上に塗布、乾燥して試料フィルムを得た。この試料フィルムは透明性良好であり、表面も滑らかである。

つた。

フィルム B :

下記に示す比較カブラー A を上記と同様の操作で試料フィルムを作製した所透明性悪く、表面がザラザラしている。カブラー A が析出しており明らかに本発明の化合物の方が溶解性、乳化物安定性に優れていることを示す。



カブラー A (比較用)

実施例 2

実施例 1 のフィルム A と同様にして本発明のカブラー-エヌ、1, 2, 16, 17, 18 の溶解性、乳化物安定性を調べた。

これらの試料は透明性良好で表面も滑らかである。

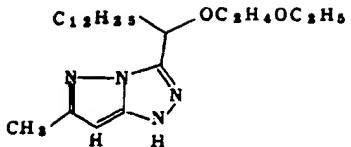
また乳化物を 10 日間冷蔵庫に放置した後によ

れを用いてフィルムを作つたが、これらも透明性良好で表面も滑らかであつた。

実験例 2

フィルム C :

下記に示す比較カプラー B と、ヨウ化トリオクチルホスフェート / 0.05% トリクロレジルホスフェート 5%、酢酸エチル / 0.05% を加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムと含む 0.5% ゼラチン水溶液 / 0.05% 加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得たこの乳化物を繊維性塗装化銀乳剤 (Br 4.5 モル %, Cl 5.5 モル %) 300 g (銀 / 3.5% 含有) と混合し、塗布用助剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤: 2-ヒドロキシーアルコール、6-ジクロロ-8-トリアジン) を加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し (ゼラチン / 9% w/v) 乾燥した。



カプラー B (比較用)

フィルム D :

本発明のカプラー 2 / 2%、繊維性乳剤 200 g を用いた以外は上記フィルム C と同じ方法。

C、D フィルム試料を感光計で 1,000 ルツクス / 秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

| | |
|---------------------------------|-------|
| ベンジルアルコール | 1.5 g |
| Na ₂ SO ₃ | 5 g |
| KBr | 0.4 g |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2 g |
| 4-アミノ-3-メチル-N-エ | |

チル-N-[2-(メタンスルホンアミド)エチル]-D-フェニレンジアミン 6 g
Na₂CO₃ (1 水塩) 3.0 g
水を加えて 1.6 K する (pH 10.1)

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム (70% w/v) / 50 ml
Na₂SO₃ 1.5 g
Na[Fe(EDTA)] 4.0 g
EDTA 4 g
水を加えて 1.6 K する (pH 6.9)

処理工序

| | 温度 | 時間 |
|-------|------------|----------|
| 現像液 | 33 °C | 3 分 |
| 漂白定着液 | 33 °C | 1 分 30 秒 |
| 水洗 | 28 ~ 33 °C | 3 分 |
| 乾燥 | | |

処理した後の色素現像濃度をマクベス濃度計ステータス AAA フィルターにて測定した。

| フィルム | カプラー C (比較用) | カプラー D (本発明) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| モル比 A9/cm ² | 4 | 4 |
| 濃縮量カプラー/cm ² | 700 mg / 4.23 cm ² | 444 mg / 4.23 cm ² |
| 最大濃度 | 2.1 | 2.1 |

本発明のカプラーを用いたDフィルムは塗布銀量少ないとかかわらず発色濃度が高いことが判つた。

実施例4

実施例3のフィルムDにおいて、乳剤として銀感性ホウ化銀乳剤(【…6モルラ、B+…タメモルラ】20.0% (銀タメ含有)を用い、カプラーとして段2に記載したものを用いる以外は実施例3と同様して試料E~Nを作り、同様の処理をして最大濃度を測定した。銀とカプラーのモル比(Aタ/Cド)はいずれも4になるよう調製した。

表2

| フィルム | カプラー | 最大濃度 |
|------|------|------|
| E | 2 | 2.20 |
| F | 3 | 2.45 |
| G | 7 | 2.40 |
| H | 9 | 2.25 |
| I | 12 | 2.60 |
| J | 14 | 2.65 |
| K | 16 | 2.65 |
| L | 17 | 2.65 |
| M | 19 | 2.60 |
| N | 21 | 2.65 |

本発明のカプラーは、高い発色性を示すことが表より明らかである。

また実施例4より良好な溶解性をもつていることも明らかである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

手続補正書(58)

昭和58年2月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和57年特願第189538号

2. 発明の名称 ハログン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 賢

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (03) 253-7

4. 補正命令の日付 昭和58年2月2日

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

明細書の争書(内容に変更なし)を提出いたします。



手続補正書

昭和59年12月15日

特許庁長官 臨

1. 事件の表示 昭和57年特願第169538号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 賢



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式 (児王) 番查



4) 第3頁3行目の

「熱光」を

「熱、光」

と補正する。

5) 第3頁/7行目の

「〔3・2-C〕-S-」を

「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

6) 第4頁/1行目の

「一過の」を

「一過」

と補正する。

7) 第4頁/7行目の

「〔3・2-C〕」を

「〔3・2-C〕」

と補正する。

8) 第5頁/1行目の

「〔3・2-C〕」を

「〔3・2-C〕」

と補正する。

特開昭59-33447 (10)
4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄および「発明の詳細な説
明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
-1の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第1頁3行目の

「〔3・2-C〕-S-」を

「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

2) 第2頁6行目の

「〔3・2-C〕-S-」を

「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

3) 第2頁/3行目の

「、フア」を

「、フェ」

と補正する。

9) 第3頁/3行目の

「共に形成され」を

「共に形成され」

と補正する。

10) 第6頁/1行目から/2行目の

「アリフレチオ基」を

「アリールチオ基」

と補正する。

11) 第6頁/4行目の

「アルキルオキシカルボニル」を

「アルキルオキシカルボニル」

と補正する。

12) 第7頁/4行目の

「ヘテサノイル」を

「ヘキサノイル」

と補正する。

13) 第7頁/6行目の

「ヘフタフルオロ」を

「ヘプタフルオロ」

と補正する。

14) 第 7 頁 / 1 行目の

「ナフトエル」を
「ナフトイル」

と補正する。

15) 第 8 頁 / 1 行目の

「、等)」の後に
「、アリールオキシカルボニル基(例えば、
フェノキシカルボニル基、等)」

と挿入する。

16) 第 9 頁 / 3 行目の

「カルボキシ基」を
「カルボキシル基」

と補正する。

17) 第 9 頁 / 7 行目の

「アルキルスルホニル」を
「アルカンスルホニル」

と補正する。

18) 第 10 頁 2 行目の

「イソインドニル」を
「イソインドリニル」

19) 第 12 頁 1 行目の

「エテル基、」を
「コエテル基、」

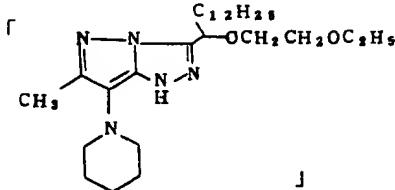
と補正する。

20) 第 13 頁 2 行目の

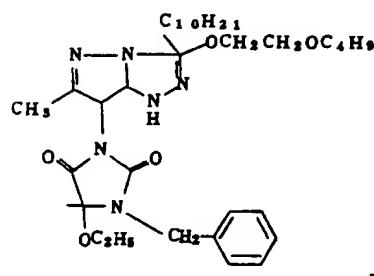
「 α -[α]」を
「 α -[α -」

と補正する。

21) 第 14 頁の化合物 1 の下記のように補正する。



22) 第 14 頁の化合物 2 の下記のように補正する。



と補正する。

23) 第 30 頁 / 5 行目の

「~150°C」を
「~150°CIC」

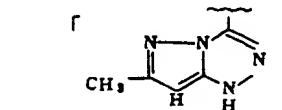
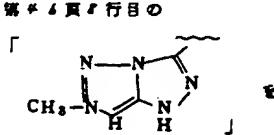
と補正する。

24) 第 30 頁下から 2 行目と下から 2 行目の間
IC 別紙-2 を挿入する。

「100°Cg」を
「100gIC」

と補正する。

25) 第 46 頁 2 行目の



と補正する。

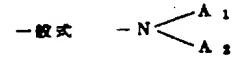
「(Ag/cp)」を

「(Ag/Cp)」

と補正する。

特許請求の範囲

ノ H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール型カプラーで、現像主素の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式がカップリング能脱基として置換している二当局マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料



但し A_1 と A_2 は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、 A_1 と A_2 が共に水素原子であることはない。また A_1 と A_2 が互いに結合し、窒素原子と共に 5員もしくは 6員環を形成してもよい。この 5員もしくは 6員環はさらにベンゼン環・複素環と結合していてもよい。

別紙一 2

合成例 1

3-(3-[(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]-4-ヘプタフルオロブチルアミド-6-プロピル)-H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー3)

3. #9g の 3-(3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)-6-プロピル-H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを 80ml の水酢酸中に加え、室温で搅拌した。これに亜硝酸ソーダミルク(3.4g)の水酢酸溶液(20ml)を 15 分間で滴下し、さらに 1 時間搅拌した。この反応混合物を水 1.5ml にゆっくり注ぎ込み、1 時間搅拌した。析出した沈澱を吸引し、水 100ml で沈澱を洗浄した。塩化カルシウムをいたたいた空気デシケーター中で乾燥し、2.98g(99%)の 3-(3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)-4-ニトロソ-6-プロピル-H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを得た。

これを、160ml のエタノールに溶解し、窒素気流下に加熱搅拌して還流状態にした。これに塩化第一スズ(1.0g)の濃塩酸溶液(40ml)を 15 分間で滴下した。滴下終了後、水で冷却したのち水 100ml にゆっくり注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮乾固し、7-アミノ-3-(3-2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)-6-プロピル-H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを得た。これをビリジン 100ml に加え、窒素気流下に水で冷却しながら搅拌した。これに、無水ヘプタフルオロ酸(2.0g)を滴下し、さらに 30 分間搅拌した。この反応混合物を水 1ml に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル 300g、溶出液 クロロホルム:メタノール = 100:1)で分取し、溶出液を濃縮乾固して 10.6g(83%)の白色粉末の目的物(カプラー3)を得た。

元素分析

理論値

H(6.34%) C(56.69%) N(11.02%)

実験値

H(6.45%) C(56.52%) N(10.98%)

合成例2

3-[(1-(2-エトキシエトキシ)トリデシル)-6-メチル-7-(1-ビラゾール)-1-H-ビラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー-21)

7.83gの3-[(1-(2-エトキシエトキシ)トリデシル)-6-メチル-1-H-ビラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを80mlのジクロロメタンに加え、室温で搅拌した。これに、N-ブロモコハク酸イミド3.96gを加え、20分間搅拌した。このジクロロメタン溶液を水で洗浄(100ml×3)、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。このジクロロメタン溶液を濃縮して、完全に乾燥した。これに、ビラゾール1.36gを加え、窒素雰囲気下に120°Cの油浴上

て1時間、さらに140°Cの油浴上で3時間搅拌した。冷却後、反応混合物を酢酸エチル200mlに湛かし、水洗した(150ml×3)。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル250g、溶出液ベンゼン:酢酸エチル=10:1)で分取し、溶出液を濃縮乾固して1.83g(20%)の白色粉末のカプラー-21を得た。

元素分析

理論値

H(9.23%) C(65.47%) N(18.32%)

実験値

H(9.09%) C(65.33%) N(18.29%)